

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月27日

出 願 番 号

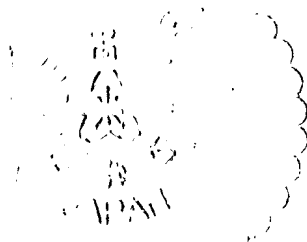
Application Number:

特願2000-359084

出 願 人

Applicant(s):

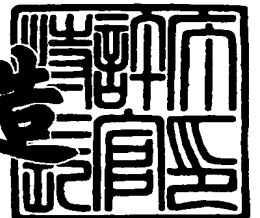
王子製紙株式会社



2001年10月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3091885

【書類名】 特許願

【整理番号】 00P02073

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社  
尼崎研究センター内

【氏名】 岩崎 信幸

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社  
尼崎研究センター内

【氏名】 石田 恒一

【特許出願人】

【識別番号】 000122298

【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

【代表者】 大國 昌彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003850

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、ロイコ染料、呈色剤および白色顔料を含有する感熱記録層を有する感熱記録体において、呈色剤が N - p - トルエンスルホニル - N' - 3 - (p - トルエンスルホニルオキシ) フェニルウレアであり、白色顔料が水酸化アルミニウム、無定形シリカ、カオリンおよびタルクから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする感熱記録体。

【請求項 2】 白色顔料が、水酸化アルミニウムである請求項 1 記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体は、比較的安価であり、記録機器がコンパクトで、かつその保守も容易であるため、ファクシミリ、ワードプロセッサ、各種計算機、およびその他の用途の記録媒体として、幅広い分野において使用されている。

【0003】

しかし、その利用分野が拡大することによって感熱記録体の使用環境もより過酷になりつつある。未記録部分の耐熱性および耐光性、記録画像の保存安定性、高速記録等の品質を同時に満足するものが要望されているが、一般に未記録部分の耐熱性および耐光性を改良すると、記録画像の保存安定性、記録感度が劣化してしまい満足なものが得られていないのが現状である。

【0004】

記録部の耐薬品性や優れた呈色剤として、N - p - トルエンスルホニル - N'

－ 3 －（p－トルエンスルホニルオキシ）フェニルウレアを用い、かつ白色顔料として炭酸カルシウムを用いた感熱記録体が国際公開特許WO 00/35679号公報に記載されているが、90℃程度の熱水に浸すと地肌カブリが強く発生する問題がある。

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、記録感度に優れ、未記録部の熱水に対する耐地肌カブリ性、および耐熱性に優れた感熱記録体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

支持体上に、ロイコ染料、呈色剤、白色顔料および接着剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録体において、上記課題を解決するための一つ的手段として、白色顔料として水酸化アルミニウム、無定形シリカ、タルクおよびカオリンから選ばれる少なくとも一種を用いるものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明は、N－p－トルエンスルホニル－N'－3－（p－トルエンスルホニルオキシ）フェニルウレアなる特定の呈色剤と、白色顔料として水酸化アルミニウム、無定形シリカ（コロイダルシリカから得られたものも含む）、タルクおよびカオリンから選ばれる少なくとも一種（以下、特定の白色顔料と称す）とを感熱記録層中に含有することを特徴とし、特定の白色顔料の内、水酸化アルミニウムが、特に90℃程度の熱水に対する耐地肌カブリ性（耐熱水性）に優れた効果が得られる。

【0008】

特定の呈色剤および特定の白色顔料の使用量は特に限定されないが、感熱記録層に対して特定の呈色剤は10～60重量%程度が好ましい。また、特定の白色顔料は感熱記録層に対して3～50重量%程度が好ましい。

【0009】

特定の白色顔料の平均粒子径としては特に限定されないが、0.01～2.5

$\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0010】

感熱記録層中に含有されるロイコ染料としては特に限定されないが、例えば各種公知のものが使用できる。かかるロイコ染料の具体例としては、例えば3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノ-ベンゾ[a]フルオラン等の青発色性染料、3-(N-エチル-N-p-トリル)アミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン等の緑発色性染料、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、ローダミン(o-クロロアニリノ)ラクタム、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン等の赤発色性染料、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等の黒発色性染料、3, 3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-p-(p-クロロアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド等の近赤外領域に吸収波長

を有する染料等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することもできる。

#### 【0011】

本発明は、顕色剤として特定の顕色剤を用いるものであるが、本発明の所望の効果を損なわない限りにおいて、更に他の各種公知の顕色剤を併用することもできる。

#### 【0012】

かかる顕色剤としては、例えば4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、p-トルエンスルホニル-m-アミノフェノール、p-トリルスホニル-p-アミノフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン等のフェノール性化合物、N-(p-トリルスホニル)カルバモイル酸-p-クミルフェニルエステル、N-(o-トリル)-p-トリルスホアミド、4, 4'-ビス(N-p-トリルスホニルアミノカボニルアミノ)ジフェニルメタン等の分子内に-SO<sub>2</sub>NH-結合を有するもの、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸等の芳香族カルボン酸の亜鉛塩等が挙げられる。

#### 【0013】

感熱記録層中には、記録感度を向上させるために、例えば各種公知の増感剤を含有させることができる。かかる増感剤の具体例としては、例えばパラベンジルビフェニル、ジベンジルテレフタレート、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、シュウ酸ジベンジル、アジピン酸ジ-o-クロルベンジル、1, 2-ジフェノキシエタン、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(3

、4-ジメチルフェニル)エタン、1,3-ビス(2-ナフトキシ)プロパン、シュウ酸ジ-p-メチルベンジル、シュウ酸ジ-p-クロルベンジル、メタターフェニル、ジフェニル、ベンゾフェノンなどを挙げる事ができる。

#### 【0014】

なかでも、特に1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタンまたは1,2-ジフェノキシエタンが、動的記録感度に優れ、しかも未記録部の耐熱性に優れた効果が得られる。

#### 【0015】

感熱記録層中の増感剤の使用量としては、特定のロイコ染料1重量部に対して1～5重量部、好ましくは1～3重量部程度である。

#### 【0016】

感熱記録層には記録部の保存安定性をより高めるために保存性向上剤を含有させることもできる。かかる保存性向上剤としては、例えば1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、4-ベンジルオキシフェニル-4'-(2-メチル-2,3-エポキシプロピルオキシ)フェニルスルホン、4-(2-メチル-1,2-エポキシエチル)ジフェニルスルホン、1,3,5-トリス(2,6-ジメチルベンジル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)イソシアヌル酸等が挙げられる。

#### 【0017】

感熱記録層は、例えば一般に水を媒体とし、特定の呈色剤、ロイコ染料、増感剤、保存性向上剤等を一緒にまたは別々にボールミル、アトライター、サンドミルなどの粉碎機により各平均粒子径が0.4～2.0μm程度となるように粉碎した後、接着剤、特定の白色顔料とを混合攪拌して調製された感熱記録層用を上質紙、フィルム、脱墨パルプ入り原紙、或いは合成紙等の支持体上に塗布乾燥し

て得られる。

【0018】

接着剤としては、例えばポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、酸化デンプン、ゼラチン、カゼイン、デンプン-酢酸ビニルグラフト共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、イソプロピレン-無水マレイン酸共重合体等の水溶性樹脂、およびスチレン-ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ウレタン系ラテックス等の水分散性樹脂が挙げられる。

【0019】

更に、感熱記録層用塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することができ、例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、脂肪酸金属塩等の界面活性剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、グリオキザール、尿素ホルマリン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドアミンエピクロルヒドリン樹脂、アジピン酸ジヒドラジド、ホウ酸、ホウ砂、炭酸アンモニウムジルコニウム等の耐水化剤および紫外線吸収剤、消泡剤、蛍光染料、着色染料等が挙げられる。

【0020】

感熱記録層上には、記録走行性や記録部の可塑剤、食用油等の薬品に対する保存性をより高めるために保護層を設けることもできる。かかる保護層は、水性接着剤、および必要により感熱記録層用塗液中に添加し得る助剤とを主成分する保護層用塗液を感熱記録層の表面に塗布乾燥して形成される。

【0021】

各層用塗液は、バーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、ダイコーター等の公知の塗工設備により塗布される。塗布乾燥後、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダー等で各層を処理し、各表面に平



滑性を与えることもできる。

【0022】

また、感熱記録層用塗液の塗布量は乾燥重量で  $2 \sim 12 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $3 \sim 7 \text{ g/m}^2$  程度、保護層用塗液の塗布量は乾燥重量で  $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  程度である。

【0023】

更に、記録感度と記録画質を高めるために支持体と感熱記録層の間に吸油性顔料または有機中空粒子を主成分とした下塗り層を設けたり、支持体の裏面側に保護層、粘着剤層、磁気記録層等を設けることも可能である。また、その他の感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0024】

【実施例】

本発明を下記実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、特に断わらない限り、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0025】

実施例1

・下塗り層用塗液の調製

焼成クレー〔商品名：アンシレックス、吸油量  $110 \text{ ml/100 g}$ 、EC社〕60部、発泡後の粒子径が  $2 \sim 5 \mu\text{m}$  程度になる有機発泡性中空粒子の20%分散液100部、ポリアクリル酸ナトリウムの40%水溶液1部、固形濃度48%のスチレン・ブタジエン系ラテックス14部、ポリビニルアルコール（ケン化度88%、重合度1000）の10%水溶液50部および水40部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

【0026】

・A液調製

N-p-トルエンスルホニル-N'-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)フェニルウレア10部、メチルセルロース5%水溶液5部および水25部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が  $1.0 \mu\text{m}$  になるまで粉碎してA液を得た。

【0027】

・ B液調製

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン 10部、メチルセルロース5%水溶液5部、水25部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ になるまで粉碎してB液を得た。

【0028】

・ C液調製

1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン10部、メチルセルロース5%水溶液5部、水25部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ になるまで粉碎してC液を得た。

【0029】

・ D液調製

水酸化アルミニウム〔商品名：ハイジライトH-42M、昭和電工社製〕40部、ポリアクリル酸ナトリウムの40%水溶液1部、水40部組成物を混合攪拌してD液を得た。

【0030】

・ 感熱記録層用塗液の調製

A液120部、B液40部、C液80部、D液40部、ポリビニルアルコール(ケン化度88モル%、重合度1000)の10%水溶液160部、固形濃度50%のスチレン-ブタジエン系ラテックス20部およびグリオキザールの40%水溶液12.5部を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

【0031】

・ 保護層用塗液の調製

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール〔商品名：ゴーセファイマーZ200、日本合成化学工業社製〕10%水溶液500部、カオリン〔商品名：UW-90、EC社製〕の50%水分散液40部、水酸化アルミニウム〔商品名：ハイジライトH-42M、昭和電工社製〕の50%水分散液40部とを混合攪拌して保護層用塗液を得た。

## 【0032】

## ・感熱記録体の作製

64 g/m<sup>2</sup>の上質紙（中性紙）の片面に、下塗り層用塗液を乾燥後の塗布量が7 g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥した後、塗布面を鏡面状にクロムメッキされた金属熱ロールに密着させて有機発泡性粒子が発泡した下塗り層上に、感熱記録層用塗液および保護層用塗液をそれぞれ乾燥後の塗布量が、6 g/m<sup>2</sup>、3 g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して感熱記録層および保護層を順次形成して感熱記録体を得た。なお、各層形成後にそれぞれスーパーカレンダー処理による表面平滑処理を施した。

## 【0033】

## 実施例2

実施例1のD液調製において、水酸化アルミニウムの代わりに無定形シリカ〔商品名：ミズカシルP-603、水沢化学工業社製〕を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0034】

## 実施例3

実施例1のD液調製において、水酸化アルミニウムの代わりにカオリン〔商品名：UW-90、EC社製〕を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0035】

## 実施例4

実施例1のD液調製において、水酸化アルミニウムの代わりにタルク〔商品名：ハイミクロンHG-5、竹原化学社製〕を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0036】

## 実施例5

実施例1のC液調製において、1, 2-ジ（3-メチルフェノキシ）エタン10部の代わりに1, 2-ジフェノキシエタン10部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 3 7 】

実施例 6

実施例 1 の B 液調製において、3 - ( N - エチル - p - トルイジノ ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 1 0 部の代わりに 3 - ジ ( n - ブチル ) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 1 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 3 8 】

比較例 1

実施例 1 の D 液調製において、水酸化アルミニウムの代わりに軽質炭酸カルシウム〔商品名：ブリリアント 1 5、白石カルシウム工業社製〕を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 3 9 】

比較例 2

実施例 1 の D 液調製において、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸マグネシウム〔商品名：軽質炭酸マグネシウム、協和化学工業社製〕を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 4 0 】

比較例 3

実施例 1 の感熱記録層用塗液の調製において、D 液を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 4 1 】

比較例 4

実施例 1 の A 液調製において、N - p - トルエンスルホニル - N' - 3 - ( p - トルエンスルホニルオキシ ) フェニルウレア 1 0 部の代わりに、4 - ヒドロキシ - 4' - イソプロポキシジフェニルスルホン 1 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 4 2 】

かくして得られた感熱記録体について以下の評価試験を行い、その結果を表 1 に記載した。

【0043】

〔記録濃度〕

感熱評価機〔商品名：TH-PMD、大倉電気製〕を用い、印可エネルギー0.50mJ/dotにて各感熱記録体を発色させ、得られた記録像の発色濃度をマクベス濃度計〔商品名：RD-914型、マクベス社製〕でビジュアルモードにて測定した。

【0044】

〔耐熱性〕

80℃の乾燥器中に記録濃度の測定における記録後の感熱記録体を置き、24時間放置した後、未記録部の光学濃度を上記のマクベス濃度計で測定して耐熱性を評価した。

【0045】

〔耐水性〕

記録濃度の測定における記録後の感熱記録体を、20℃の水中に24時間浸漬し、感熱記録体を乾燥させた後、記録部の光学濃度を上記のマクベス濃度計で測定して耐水性を評価した。

【0046】

〔耐熱水性〕

記録濃度の測定における記録後の感熱記録体を、90℃の熱水中に30秒間浸漬し、感熱記録体を乾燥させた後、未記録部および記録部の光学濃度を上記のマクベス濃度計で測定して耐熱水性を評価した。

【0047】

〔耐可塑剤性〕

ポリプロピレンパイプ(40mmφ管)上にラップフィルム(商品名：ハイラップKMA-W、三井化学製)を3重に巻き付け、その上に記録濃度の測定における記録後の感熱記録体を置き、更にその上にラップフィルムを3重に巻き付け、40℃の条件で24時間放置した後、記録部の光学濃度を上記マクベス濃度計で測定して耐可塑剤性を評価した。

【0048】

【表 1】

	記録濃度	耐熱性	耐水性	耐熱水性		耐可塑剤性
				未記録部	記録部	
実施例 1	1.37	0.08	1.32	0.09	1.28	1.31
実施例 2	1.30	0.08	1.27	0.10	1.26	1.27
実施例 3	1.29	0.08	1.24	0.09	1.22	1.25
実施例 4	1.30	0.08	1.26	0.10	1.24	1.26
実施例 5	1.40	0.10	1.36	0.14	1.34	1.34
比較例 1	1.35	0.18	1.01	0.35	0.99	1.31
比較例 2	1.34	0.21	0.99	0.40	0.81	1.32
比較例 3	1.36	0.26	1.30	0.26	1.29	1.31
比較例 4	1.37	0.17	1.26	0.20	1.01	0.87

【0049】

## 【発明の効果】

表 1 から明らかなように、本発明の感熱記録体は記録感度に優れ、未記録部の熱水に対する耐地肌カブリ性および耐熱性に優れた効果を有するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 記録感度に優れ、未記録部の熱水に対する耐地肌カブリ性、および耐熱性に優れた感熱記録体を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、ロイコ染料、呈色剤および白色顔料を含有する感熱記録層を有する感熱記録体において、上記課題を解決するための一つの手段として、白色顔料として水酸化アルミニウム、無定形シリカ、タルクおよびカオリンから選ばれる少なくとも一種を用いるものである。

【選択図】 なし

特2000-359084

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-359084
受付番号	50001520564
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成12年11月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年11月27日
-------	-------------

次頁無



特2000-359084

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000122298]

1. 変更年月日	1996年10月21日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中央区銀座4丁目7番5号
氏 名	王子製紙株式会社